УДК 546.832

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ HfO_2 И Y_2O_3, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ГИДРОЛИЗУЮЩИХСЯ РАСТВОРОВ

Л.П. Борило, Л.Н. Мишенина, Е.Г. Миронова

Томский государственный университет
E-mail: lnm@xf.tsu.ru

Получены тонкие пленки системы HfO_2-Y_2O_3 при содержании Y_2O_3 от 0 до 60 % мол. из пленкообразующих растворов. Исследованы свойства этих растворов, термоокислительная деструкция, а также свойства полученных пленок.

Тонкие пленки на основе HfO_2, получаемые из растворов гидролизующихся соединений, вследствие прозрачности в УФ- и видимой областях спектра, находят широкое применение для создания различных интерференционных систем. При практическом использовании этих систем возникает ряд осложнений в связи с происходящими в них полиморфными превращениями. Для стабилизации структуры, а, следовательно, и свойств пленок часто используют оксиды редкоземельных элементов [1]. Целью данной работы было получение и исследование свойств пленок системы HfO_2-Y_2O_3 при содержании Y_2O_3 от 0 до 60 % мол., исследование физико-химических процессов, лежащих в основе формирования пленок.

Пленкообразующие растворы (ПОР) готовили на основе 96 % (мас.) этилового спирта, оксихлорида гафния $HfOCl_2\cdot8H_2O$ (х.ч.), хлорида иттрия $YCl_3\cdot6H_2O$ (х.ч.). Суммарная концентрация солей в пересчете на оксиды составляла 0,4 моль/л. Изучение процессов в ПОР проводили вискозиметрически, при помощи стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2 и методом электрофореза. Термический анализ высушенного ПОР осуществляли на дериватографе Q-1500 в атмосфере воздуха в интервале температур 293...1073 K. Пленки получали на подложках из стекла методом центрифугирования; скорость вращения центрифуги MPW-340 составляла 3000 об/мин. Термообработку проводили в два этапа: при температуре 333 и 773 K. Показатель преломления и оптическую толщину пленок измеряли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М, адгезию – на микротвердометре ПМТ- 3, электрическое сопротивление – на тераометре Е6-13А.

Качество и свойства тонких пленок во многом определяются составом, условиями приготовления ПОР и процессами, протекающими в них. Важной в технологическом плане является стабильность ПОР во времени, поэтому критерием пленкообразующей способности растворов служила вязкость, и экспериментально была найдена взаимосвязь между вязкостью растворов, временем и возможностью получения из них пленок (рис. 1).

Свежеприготовленные растворы еще не являются пленкообразующими. Из рис. 1 видно, что в течение первых двух суток с момента приготовления вязкость ПОР меняется значительно. В этот период происходят процессы гидролиза и сольволиза, это подтверждает константа скорости, рассчитанная по методу, описанному в работе [2], она имеет порядок 10^{-5} c^{-1} для всех растворов. В дальнейшем вязкость меняется незначительно, процессы в системе замедляются, константа скорости на этом этапе имеет порядок 10^{-8} c^{-1}. С увеличением концентрации добавки $YCl_3\cdot6H_2O$ вязкость растворов увеличивается (рис. 1, кривые 4–7), что связано с укрупнением и увеличением числа частиц, находящихся в растворе.

Методом электрофореза был определен заряд коллоидных частиц. Система, содержащая $HfOCl_2\cdot8H_2O$, имеет отрицательно заряженную коллоидную частицу; мицелла предположительно имеет следующее строение:

$$[mHfOCl_2\cdot nCl^-\cdot 2(n-x)HfO^{2+}\cdot yC_2H_5OH]^{2x-}\cdot xHfO^{2+}\cdot z\,C_2H_5OH$$

Хлорид иттрия в спиртовых растворах подвергается гидролизу и сольволизу с образованием этоксикомплексов. Протекающие процессы сольволиза могут быть выражены следующими уравнениями [3]:

$$YCl_3+2C_2H_5OH \leftrightarrow [YC_2H_5OCl_2]+C_2H_5OH_2Cl$$

$$[YC_2H_5OCl_2]+2C_2H_5OH \leftrightarrow [Y(C_2H_5O)_2Cl]+C_2H_5OH_2Cl$$

$$[Y(C_2H_5O)_2Cl]+2C_2H_5OH_2 \leftrightarrow [Y(C_2H_5O)_3]+C_2H_5OH_2\,Cl$$

Методом электрофореза установлено, что система, содержащая этиловый спирт и $YCl_3\cdot6H_2O$, положительно заряжена. Исходя из приведенных уравнений реакций, мицеллы в этанольном растворе хлорида иттрия имеют следующее строение:

$$[mYCl_3\cdot nY^{3+}\cdot(3n-x)Cl^-\cdot yC2H5OH]^{x+}\cdot xCl^-\cdot zC_2H_5OH$$

$$[mYCl_3\cdot nYOH^{2+}\cdot(2n-x)Cl^-\cdot yC_2H_5OH]^{x+}\cdot xCl^-\cdot zC_2H_5OH$$

$$[mYCl_3\cdot nYOC_2H_5\cdot(2n-x)Cl^-\cdot yC_2H_5OH]^{x+}\cdot xCl^-\cdot zC_2H_5OH$$

В результате электростатического взаимодействия положительно и отрицательно заряженных коллоидных частиц в растворах, содержащих как оксихлорид гафния так и хлорид иттрия, по-видимому, происходит образование ассоциатов, содержащих связи

$$[-\overset{|}{\underset{|}{Hf}} - O - \overset{|}{Y} - O-]^{3+}$$

На основании приведенных кинетических кривых вязкости определена оптимальная область пленкообразования. Растворы с малыми добавками хлорида иттрия можно использовать через 2...4 сут. с момента приготовления ПОР. Для получения пленок с воспроизводимыми свойствами растворы пригодны в течение 100 сут. Растворы с содержанием хлорида иттрия больше 60 % мол. не являются пленкообразующими, так как их вязкость выше допустимой вязкости для ПОР (рис. 1, кривые 6, 7).

Для изучения процессов формирования пленок был проведен термический анализ высушенного ПОР на основе хлорида иттрия и оксихлорида гафния состава 1:1 (рис. 2).

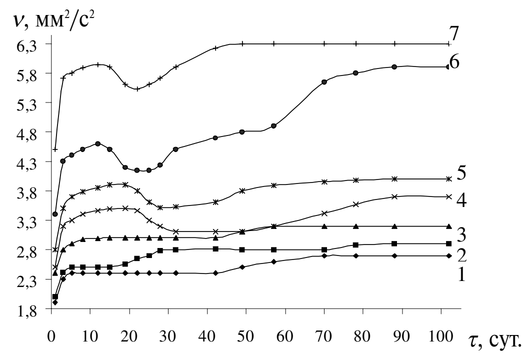


Рис. 1. *Зависимость вязкости ПОР во времени: 1) 100 % HfO_2; 2) 87,5 % HfO_2-12,5 % Y2O3; 3) 70 % HfO_2-30 % Y_2O_3; 4) 60 % HfO_2-40 % Y_2O_3; 5) 50 % HfO_2-50 % Y_2O_3; 6) 30 % HfO_2-70 % Y_2O_3; 7) 100 % Y_2O_3*

На термограмме наблюдается четыре эндотермических эффекта при 391, 446, 475, 654 K, которые сопровождаются убылью массы образца. Стадии формирования пленок и энергии активации представлены в табл. 1. Высокие значения энергии активации свидетельствуют о протекании химических процессов разложения солей. На первой и второй стадиях идет удаление кристаллизационной воды у $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ и удаление хлороводорода у $YCl_3 \cdot 6H_2O$; разложение хлорида иттрия протекает через образование оксихлорида. На третьей стадии происходит формирование оксида гафния и удаление кристаллизационной воды у оксихлорида иттрия, а на четвертой – формирование оксида иттрия.

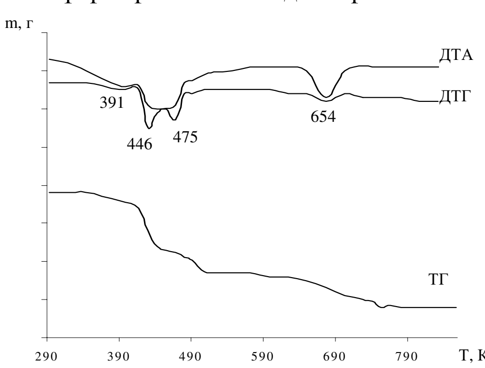


Рис. 2. *Термограмма высушенного ПОР на основе $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ и$YCl_3 \cdot 6H_2O$, m = 0,1 г, ДТА – 250 мВ, ДТГ – 500 мВ, ТГ – 100 мг*

Полученные пленки – равномерные с небольшими включениями. При низких концентрациях Y_2O_3 (до 20 % мол.) пленка получается сплошная; с увеличением концентрации Y_2O_3 число включений увеличивается. Пленки однородны до содержания 60 % Y_2O_3; при большей концентрации структура пленки близка к кристаллической; при температурной обработке пленки растрескиваются.

Пленки системы HfO_2-Y_2O_3 обладают хорошей адгезией к стеклянным подложкам, устойчивы к воздействию воды, кислот, щелочей.

Метом эллипсометрии определены показатель преломления и оптическая толщина пленок, которые являются структурно чувствительными характеристиками. Показатель преломления до содержания добавки Y_2O_3 50 % мол. имеет допустимое значение для использования пленок в оптических приборах (до 1,8...2,0), приведенные значения показателя преломления свидетельствуют о формировании кубической структуры оксида гафния. Измеренное электрическое сопротивление пленок (свыше 100 ГОм на стеклянных подложках) характеризует их высокие диэлектрические свойства. В табл. 2 приведены значения показателя преломления *n*, толщины *d*, адгезии *F* пленок системы HfO_2-Y_2O_3, полученных из различных по составу ПОР. От 0 до 12,5 % мол.Y_2O_3 наблюдается область существования твердых растворов на основе кубической модификации HfO_2. Резкое изменение показателя преломления, толщины и адгезии пленок в области 30 % мол. Y_2O_3 предположительно связано с образованием химического соединения состава $Y_4Hf_3O_{12}$ [4].

Таблица 1. *Стадии формирования пленок системы HfO_2-Y_2O_3 состава 1:1*

Стадия	Температурный интервал, К	Реакция	Энергия активации, кДж/моль
I	364...412	$HfOCl_2 \cdot 8H_2O \xrightarrow{-6H_2O} HfOCl_2 \cdot 2H_2O$, $YCl_3 \cdot 6H_2O \xrightarrow{-HCl} Y(OH)Cl_2 \cdot 5H_2O$	125,8
II	438...516	$Y(OH)Cl_2 \cdot 5H_2O \xrightarrow{-HCl} YOCl \cdot 5H_2O$	92,1
III	585...685	$HfOCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{-2HCl;-H_2O} HfO_2$ $YOCl \cdot 5H_2O \xrightarrow{-3H_2O} YOCl \cdot 2H_2O$	168,4
IV	716...753	$3YOCl \cdot 2H_2O \xrightarrow{-2HCl;-H_2O} YOCl + Y_2O_3$	204,7

Таблица 2. *Свойства пленок системы HfO_2-Y_2O_3*

Содержание Y_2O_3, мол. %	*n*	*d*, нм	*F*, кг/мм²
0	2,05	67,32	0,7593
10	2,00	66,05	0,7030
12,5	2,03	74,49	0,7223
20	1,95	85,27	0,7223
30	2,13	79,17	0,7593
40	1,91	86,11	0,7410
50	2,11	97,23	0,7410
60	1,58	99,51	0,7223

Таким образом, получены пленки системы HfO_2-Y_2O_3; при содержании Y_2O_3 от 0 до 60 % мол., пленки однородны. Определены оптимальные условия получения пленок. Измерены показатель преломления, толщина, адгезия полученных пленок. Наибольшим показателем преломления обладают пленки, содержащие 30 % мол. Y_2O_3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. – Томск: Изд-во ТГУ, 2003. – 134 с.
2. Попович Н.В., Федоров В.В. Особенности кинетики процесса синтеза люминесцентных материалов золь-гель методом // Стекло и керамика. – 2000. – № 3. – С. 8–10.
3. Гутман В. Химия координационных соединений в неводных растворах. – М.: Мир, 1971. – 220 с.
4. Волченкова З.С., Зубанкова Д.С. Фазовый состав и электропроводность системы HfO_2-Y_2O_3 // Труды. Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР. – 1976. – Вып. 23. – С. 83–88.